

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **04289658 A**

(43)Date of publication of application: **14.10.92**

(51)Int. Cl. **H01M 4/02**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21)Application number: **03054526**

(22)Date of filing: **19.03.91**

(71)Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72)Inventor: **MIFUJI YASUHIKO**  
**ITO SHUJI**  
**MURAI SUKEYUKI**  
**HASEGAWA MASAKI**  
**TOYOGUCHI YOSHINORI**

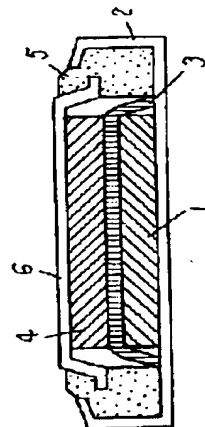
**(54)NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having an excellent charge/discharge cycle characteristic.

**CONSTITUTION:** A positive electrode 1 to which fiber-like graphite is added is used as a positive electrode having an active material of  $\text{LiCoO}_2$ , and a lithium metal is employed as a negative electrode 4. A nonaqueous electrolyte secondary battery having a good charge/discharge cycle characteristic can be obtained, because a current collecting property in the electrode becomes excellent even charging and discharging are repeated, by adding the fiber-like graphite to the positive electrode.

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-289658

(43) 公開日 平成4年(1992)10月14日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| H 0 1 M                   | 4/02  | C 8939-4K |     |        |
|                           | 4/62  | Z 8222-4K |     |        |
|                           | 10/40 | Z 8939-4K |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

|           |                 |          |                                             |
|-----------|-----------------|----------|---------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平3-54526      | (71) 出願人 | 000005821<br>松下電器産業株式会社<br>大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日  | 平成3年(1991)3月19日 | (72) 発明者 | 美藤 靖彦<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 伊藤 修二<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 村井 祐之<br>大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器<br>産業株式会社内   |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 小銀治 明 (外2名)<br>最終頁に続く                   |

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

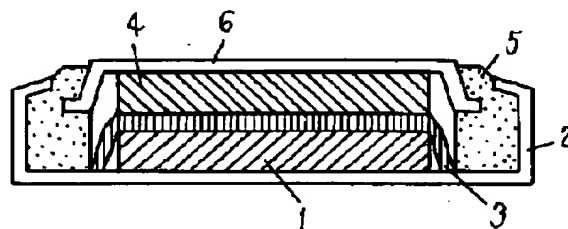
(57) 【要約】

【目的】 本発明は充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【構成】  $\text{LiCoO}_2$  を活物質とする正極に繊維状黒鉛を添加した正極1を用い、負極4にはリチウム金属を用いる。

【効果】 正極への繊維状黒鉛の添加により、充放電を繰り返した場合にも電極中の集電性が優れたものとなるため、充放電サイクル特性の良好な非水電解液二次電池を得ることができる。

- 1---正極
- 2---ケース
- 3---セパレータ
- 4---負極
- 5---ガスケット
- 6---封じ板



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電に対し可逆性を有する正極と負極と、リチウム塩を含有する非水電解液を主体とし、前記正極中に繊維状黒鉛を含有する非水電解液二次電池。

【請求項2】 繊維状黒鉛の平均繊維径に対する平均繊維長の比が10～500である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極中の繊維状黒鉛の含有量が0.5～20重量%である請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、特に正極を改良した非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解液二次電池は高電圧で高エネルギー密度となることが期待され、多くの研究が行なわれている。

【0003】 特に、これら電池の正極活物質としてMnO<sub>2</sub>やTiS<sub>2</sub>がよく検討されている。これらの正極活物質はLiに対する電位が3V程度であるが、さらに最近、LiMnO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびLiCoO<sub>2</sub>がLiに対して4V以上の電位を示す正極活物質として注目されている。

【0004】 すなわち、電池の高エネルギー密度を得る手段として容量の拡大とともに電池電圧を高める努力がなされている。

【0005】 上記の正極活物質を用いた非水電解液二次電池の課題の1つに充放電にともなう容量低下がある。このサイクル特性を向上するために、これまでに正極活物質の改良や電解液の検討、セパレータの改善などの多くの努力がなされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このような充放電を繰り返した場合の放電容量の低下が起こる原因の1つとしては、上記の正極活物質などのリチウムを挿入、脱離することのできる化合物においても、深い充放電を繰り返すと活物質の微細化が起こり、その結果、電極が崩れてしまうことが考えられる。そこで、正極にフッ素樹脂、ポリオレフィンなどの結着材が用いられている。しかしながら、この場合においてもリチウムの挿入、脱離に伴う電極の膨張、収縮の結果、活物質保持の不良や集電不良が生じ十分なサイクル特性が得られないという欠点を有している。

【0007】 本発明は上記のような充放電に伴う放電容量の低下、すなわち、サイクル特性が不十分であるという問題を解決し、充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため

本発明の非水電解液二次電池は、充放電に対し可逆性を有する正極と負極と、リチウム塩を含有する非水電解液とを有し、前記正極中に繊維状黒鉛を含むものである。

【0009】 また繊維状黒鉛の添加量は0.5重量%～20重量%であることが望ましい。さらに、繊維状黒鉛の平均繊維径に対する平均繊維長の比は10～500が好ましい。

## 【0010】

10 【作用】 この構成により本発明の非水電解液二次電池は、正極中に導電剤として繊維状黒鉛を添加することにより、電極の膨張時においても充分な集電が得られる。その結果、少ないサイクル数で充放電容量が低下することがなくなることとなる。

## 【0011】

【実施例】 以下、本発明の一実施例の非水電解液二次電池について図面を基にして説明する。

【0012】 〈実施例1〉 電池の製造を次のようにして行なう。

20 【0013】 正極中の導電剤として繊維径と繊維長さの比率が1:20（アスペクト比20）、1:75（アスペクト比75）、1:200（アスペクト比200）の3種類の繊維状黒鉛を用いて構成したものについて説明する。なお、用いた繊維状黒鉛の平均繊維径はすべて0.1μmである。

【0014】 正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub> 100gに導電剤として上記繊維状黒鉛3.0gを混合し、さらに、結着剤としてのポリ4弗化エチレン樹脂5.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmに1トン/cm<sup>2</sup>でプレス成型して、正極とした。図1において、成型した正極1をケース2に置く。正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4として直径17.5mm、厚さ0.3mmのリチウム板を、ポリプロピレン製ガスケット5を付けた封口板6に圧着した。非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ3上および負極4上加えた。その後電池を封口した。上記のようにして得られた電池の充放電サイクル試験を行なった。

30 【0015】 なお比較例として、導電剤として繊維状黒鉛ではなく従来のアセチレンブラックを添加した正極を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。

【0016】 以上のように導電剤の異なる4種類の電池の充放電サイクル特性の比較を行なった。なお本実施例における充放電サイクル試験は、充放電電流0.5mA、電圧範囲が4.2Vから3.0Vの間で定電流充放電することで行なった。

【0017】 〈表1〉に初期放電容量ならびに初期放電容量に対する100サイクル目の放電容量の容量維持率を示す。サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0018】ここでの放電容量は正極活物質1g当りに換算している。

\*【0019】

\*【表1】

|                    | 初期容量<br>(mAh/g) | 容量維持率<br>(%) |
|--------------------|-----------------|--------------|
| アセチレンブラック          | 129             | 72           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比20  | 133             | 90           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比75  | 134             | 93           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比200 | 139             | 96           |

【0020】(表1)に示すように、導電剤として従来のアセチレンブラックを添加した正極を用いた比較例の電池は、100サイクル後の放電容量維持率が70%程度まで低下する。一方、導電剤として繊維状黒鉛を含む正極を用いた本実施例の電池はいずれも従来例の電池と比較して放電容量が大きく向上し、また100サイクル後の放電容量維持率が90%以上とサイクル特性も大幅に向上している。このような電池の放電容量の向上は、導電剤としてアセチレンブラックを添加した場合には正極中の電子伝導性が小さく、すなわち集電がまだ不十分であったものが、導電剤として繊維状黒鉛を含有させることで十分な集電が得られるようになったためと考えられる。また、正極中に繊維状黒鉛を含有させることで充放電時の電極の膨張においても十分な集電が得られる。その結果、少ないサイクル数で充放電容量が低下することがなくなると考えられる。

【0021】さらに、アスペクト比の異なる繊維状黒鉛を導電剤として含有した場合について着目すると、アスペクト比20の繊維状黒鉛を用いた場合、100サイクル目での容量維持率は90%であり、充放電サイクル特性の向上効果がみられた。また、アスペクト比75と200の場合にも、100サイクル目での容量維持率はそれぞれ93%、96%と同等な効果が得られた。

【0022】(実施例2)次に、正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いて実施例1と同様の検討を行なった。

【0023】正極中の導電剤として繊維径と繊維長さの比率が1:20(アスペクト比20)、1:75(アスペクト比75)、1:200(アスペクト比200)の3種類の繊維状黒鉛を用いて構成した。なお、用いた繊維状黒鉛の平均繊維径はすべて0.1μmである。

20

30

【0024】正極活物質としてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 100gに導電剤として上記繊維状黒鉛3.0gを混合し、さらに、結着剤としてのポリ4弗化エチレン樹脂5.0gを混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmに1トン/cm<sup>2</sup>でプレス成型して、正極とした。図1において、成型した正極1をケース2に置く。正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4として直径17.5mm、厚さ0.3mmのリチウム板を、ポリプロピレン製ガスケット5を付けた封口板6に圧着した。非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ3上および負極4上加えた。その後電池を封口した。上記のようにして得られた電池の充放電サイクル試験を行なった。

【0025】なお比較例として、導電剤として繊維状黒鉛ではなく従来のアセチレンブラックを添加した正極を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。

【0026】以上のように導電剤の異なる4種類の電池の充放電サイクル特性の比較を行なった。なお本実施例における充放電サイクル試験は、充放電電流0.5mA、電圧範囲が4.3Vから3.0Vの間で定電流充放電することで行なった。

【0027】(表2)に初期放電容量ならびに初期放電容量に対する100サイクル目の放電容量の容量維持率を示す。サンプル数nはそれぞれ50個とした。

【0028】ここでの放電容量は正極活物質1g当りに換算している。

【0029】

【表2】

5

6

|                    | 初期容量<br>(mAh/g) | 容量維持率<br>(%) |
|--------------------|-----------------|--------------|
| アセチレンブラック          | 118             | 60           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比20  | 125             | 89           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比75  | 127             | 93           |
| 繊維状黒鉛<br>アスペクト比200 | 128             | 98           |

【0030】(表2)に示すように、導電剤として従来のアセチレンブラックを添加した正極を用いた比較例の電池は、100サイクル後の放電容量維持率が60%程度まで低下する。一方、導電剤として繊維状黒鉛を含む正極を用いた本実施例の電池はいずれも比較例の電池と比較し放電容量が大きく向上し、また100サイクル後の放電容量維持率が85%以上とサイクル特性も大幅に向上している。このように正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた場合にも、正極中に繊維状黒鉛を含有させることで充放電時の電極の膨張においても十分な集電が得られる。その結果、少ないサイクル数で充放電容量が低下することがなくなると考えられる。

【0031】さらに、アスペクト比の異なる繊維状黒鉛を導電剤として含有した場合について着目すると、アスペクト比20の繊維状黒鉛を用いた場合、100サイクル目での容量維持率は89%であり、充放電サイクル特性の向上効果がみられた。また、アスペクト比75と200の場合にも、100サイクル目での容量維持率はそれぞれ93%、98%と同等な効果が得られた。

【0032】(実施例3)さらに、正極への繊維状黒鉛の添加量について検討した。

【0033】正極活物質としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた。正極中の導電剤として繊維径と繊維長さの比率が、1:75(アスペクト比75)の繊維状黒鉛を用いて構成したものについて説明する。

【0034】本実施例での正極合剤および電池構成方法は実施例2と同様に行なった。(表3)に繊維状黒鉛の添加量(電極中の含有量)とこれらの正極を用いた電池の充放電サイクル試験での初期容量および100サイクルにおける容量維持率を示す。

【0035】

【表3】

| 電極中の繊維状<br>黒鉛含有量<br>(重量%) | 初期容量<br>(mAh/g) | 容量維持率<br>(%) |
|---------------------------|-----------------|--------------|
| 0.1                       | 70              | 45           |
| 0.3                       | 82              | 50           |
| 0.5                       | 135             | 92           |
| 1.0                       | 138             | 90           |
| 5.0                       | 130             | 95           |
| 10.0                      | 138             | 91           |
| 15.0                      | 135             | 90           |
| 20.0                      | 130             | 96           |
| 25.0                      | 108             | 90           |
| 30.0                      | 92              | 88           |

【0036】結果から正極への繊維状黒鉛の添加量が0.5wt%より少ない場合には初期放電容量が小さく、充放電に伴う容量維持率も低い。一方、繊維状黒鉛の添加量が20wt%より大きな場合には充放電に伴う容量維持率は高いが初期放電容量が小さいものとなる。

【0037】したがって、正極への繊維状黒鉛の添加量は、0.5~20wt%の範囲が望ましい。

【0038】(実施例4)さらに、繊維状黒鉛の平均繊維径に対する平均繊維長さの比(アスペクト比)について詳しく検討した。検討したアスペクト比は5、10、20、50、75、150、200、300、500、600、1000の11種類とした。

【0039】正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ を用いた。正極中への繊維状黒鉛の添加量は2.0重量%として構成したものについて説明する。

【0040】本実施例での正極合剤および電池構成方法は実施例1と同様に行なった。(表4)に繊維状黒鉛のアスペクト比とこれらの正極を用いた電池の充放電サイクル試験での初期容量および100サイクルにおける容量維持率を示す。

【0041】

【表4】

| 繊維状黒鉛の<br>アスペクト比 | 初期容量<br>(mAh/g) | 容量維持率<br>(%) |
|------------------|-----------------|--------------|
| 5                | 70              | 45           |
| 10               | 82              | 88           |
| 20               | 185             | 92           |
| 50               | 188             | 90           |
| 75               | 180             | 95           |
| 150              | 188             | 91           |
| 200              | 185             | 90           |
| 300              | 130             | 96           |
| 500              | 118             | 90           |
| 600              | 72              | 88           |
| 1000             | 40              | 86           |

【0042】結果から繊維状黒鉛のアスペクト比が100以上の場合に充放電に伴う容量維持率が高くなるが、アスペクト比が500を越えると初期放電容量が小さいものとなる。

【0043】したがって、正極へ添加する繊維状黒鉛のアスペクト比は、10～500の範囲が望ましい。

【0044】また、アセチレンブラックなどの導電材料に比べて繊維状黒鉛はその形状からも理解できるように、かさ密度が小さく電極合剤の密度を低下させ、単位体積当りのエネルギー密度が小さくなる。このため、正極へ含有する繊維状黒鉛のアスペクト比は、20～300の範囲がさらに好ましい。

【0045】以上の実施例では正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ について説明したが、 $\text{MnO}_2$ や $\text{TiS}_2$ を用いた場合にも同様の効果が認められることを確認している。

【0046】これらの結果から、充放電時のリチウムイ

オンの挿入脱離反応による電極の膨張収縮が起こる正極中に導電剤として繊維状黒鉛を添加することにより、電極の膨張時においても充分な集電が得られる。

【0047】その結果、比較的少ないサイクル数で充放電容量が低下することがなくなり、安定した充放電サイクル特性を有する信頼性の高い非水電解液二次電池を得ることができる。

【0048】なお、以上の実施例では、電解液として1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用いた場合の結果であるが、電解液としてこれ以外に、溶質として過塩素酸リチウム、6フッ化リン酸リチウムやトリフロロメタンスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのカーボネート類、ガンマーブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類およびジメトキシエタンやテトラヒドロフランなどのエーテル類を用いた電解液を用いた場合にも同様の効果が得られることを確認した。

【0049】

【発明の効果】以上の実施例の説明で明らかのように本発明の非水電解液二次電池によれば、充放電に対し可逆性を有する正極と負極と、リチウム塩を含有する非水電解液を主体とし、前記正極中に繊維状黒鉛を添加することにより、充放電サイクル特性が良好な非水電解液二次電池を得ることができ、産業上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

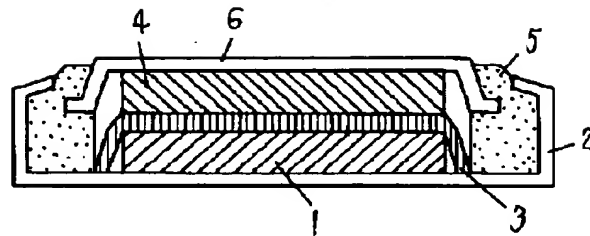
【図1】本発明の一実施例の非水電解液二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 ガスケット
- 6 封口板

【図1】

- 1---正極  
 2---ケース  
 3---セパレータ  
 4---負極  
 5---カスケット  
 6---封口板



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 正樹  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内